

УДК 531.19

Г. С. Бокун, В. С. Вихренко

Белорусский государственный технологический университет

**ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ В ФОРМЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ
ДЛЯ ОПИСАНИЯ ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ**

Для описания распределения заряда по пространству твердого электролита используется модифицированная система уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП). Исследуется случай малых отклонений от однородности. Потенциал рассматривается не как функция, а как функционал поля плотности. При этом в уравнениях переноса появляется градиентная составляющая, вносящая определяющий вклад в областях с большими градиентами плотности, в частности в приэлектродных областях и областях межзеренных границ. Этим достигается применимость уравнений НПП для описания распределения плотности заряда, в частности в области двойного слоя. Анализируется отклик электрохимической системы на гармоническое возмущение в простейшем случае распространения тока по объему электролита, при котором не образуется двойной электрический слой Гельмгольца между электродами и электролитом. Это означает, что электроды, к которым подводится напряжение, имеют такие же электрофизические свойства, как и электролит. Для электрического потенциала получена система двух дифференциальных уравнений первого порядка по времени и четвертого порядка по пространственной координате для областей между и за пределами электродов. Для исследования частотных характеристик выполнено преобразование Лапласа полученных модифицированных уравнений НПП. Найдены решения сформулированных уравнений, позволяющие вычислить зависимости разности потенциалов и тока от частоты, а следовательно, и импеданс системы.

Ключевые слова: уравнения Нернста – Планка – Пуассона, электрохимическая система, импеданс, химический потенциал, двойной слой, распределение заряда.

G. S. Bokun, V. S. Vikhrenko

Belarusian State Technological University

**CHEMICAL POTENTIAL AS A DENSITY FUNCTIONAL
TO DESCRIBE THE IMPEDANCE OF AN ELECTROCHEMICAL SYSTEM**

To describe the charge distribution in space of the solid electrolyte a modified system of Nernst – Planck – Poisson (NPP) equations is used. The case of small deviations from uniformity is considered. The potential is considered not as a function but as a functional of the density field. In the transport equation a gradient summand appears, making a decisive contribution in areas with large gradients of density, in particular to the areas of the electrode regions and grain boundaries. This ensures applicability of NPP equations to describe the distribution of the charge density in particular in the area of the double layer. We consider the response of an electrochemical system to harmonic disturbance in the simplest case of electric current over the electrolyte in which the Helmholtz double layer between the electrodes and the electrolyte is not formed. This means that the electrodes, to which voltage is applied, have the same electrical properties as the electrolyte. For electric potential, a system of two differential equations of the first order in time and fourth order in the spatial coordinate for the areas between and outside the electrodes is deduced. To investigate the frequency characteristics Laplace transform of the obtained modified NPP equations is performed. The solutions of the formulated equations are found that allow us to calculate the dependence of the potential difference and the current on the frequency and the system impedance as well.

Key words: Nernst – Planck – Poisson equation, electrochemical system, chemical potential, stationary conditions, double layer, charge distribution.

Введение. Нахождение распределения заряда и электрического потенциала в электрохимических системах является одной из важнейших проблем, на решениях которой в существенной мере основываются многие технологические процессы. Надежным теоретическим базисом для решения этой проблемы является система уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП), включающая уравнение переноса заряда и уравнение связи электрического потен-

циала с плотностью распределения заряда [1]. Эта система уравнений использовалась для изучения релаксации распределения плотности ионных зарядов [2], исследования распределения заряда в приэлектродных двойных слоях [3] и в других задачах.

При традиционном применении уравнений НПП предполагается, что градиенты концентраций компонентов не слишком велики, и можно использовать локальную связь между

плотностью и химическим потенциалом. Однако в ионных кристаллах зачастую концентрации зарядов велики, что приводит в приэлектродных или межзеренных областях к большим градиентам концентрации и необходимости учета нелокальных зависимостей. В этом случае химический потенциал следует рассматривать как функционал поля плотности и в первом приближении использовать вклад в свободную энергию, пропорциональный квадрату градиента плотности [4, 5]. В работе [6] использована модифицированная система уравнений НПП, когда в выражении для химического потенциала были учтены градиентные составляющие свободной энергии и рассмотрены задачи установления равновесного распределения зарядов при контакте двух ионных проводников и равновесного распределения заряда в электрохимической системе. Ниже изучается отклик электрохимической системы на приложенное гармоническое возмущение и возможность исследования импедансных характеристик при учете градиентной составляющей.

Дифференциальное уравнение эволюции электрического потенциала. При применении модифицированного уравнения НПП для описания импеданса твердого электролита рассмотрим случай одномерной неоднородности вдоль оси x .

Поток числа частиц найдем из уравнения диффузии:

$$J(x) = -D \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad (1)$$

где μ – химический потенциал; D – кинетический коэффициент диффузии.

Тогда скорость изменения плотности ρ числа частиц дивергенцией потока определяется:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (2)$$

После преобразования Лапласа по времени с частотой ω получим:

$$i\omega \rho = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (3)$$

Интегрирование по координате позволяет записать:

$$J(x) = J_0 - i\omega \int_0^x \rho(x) dx, \quad (4)$$

где J_0 – ток через левую границу ($x = 0$) системы.

Для того чтобы связать ток, определяемый по уравнению (4), с электрическим потенциалом ϕ , используем уравнение Пуассона:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\partial E}{\partial x} = -C_q \rho, \quad (5)$$

где E – напряженность электрического поля,

$$C_q = \frac{q}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (6)$$

q – заряд частицы; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Применяем соотношение (5) в уравнении (4):

$$J(x) = J_0 - \frac{i\omega}{C_q} (E(x) - E_0). \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) по координате приводит к результату:

$$\int_0^x J(x) dx = \left(J_0 + \frac{i\omega}{C_q} E_0 \right) x + \frac{i\omega}{C_q} (\phi - \phi_0). \quad (8)$$

Интегрируя уравнение (1) и используя соотношение (8), получаем связь между химическим и электрическим потенциалами в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mu(x) - \mu_0 &= -\frac{1}{D} \int_0^x J(x) dx = \\ &= -\frac{i\omega(\phi - \phi_0) + (J_0 C_q + i\omega E_0)x}{C_q D}. \end{aligned} \quad (9)$$

Выразим химический потенциал через электрический, опираясь на функциональную форму для его представления [6]:

$$\mu(x) = \mu_{ch}(x) + q\phi(x) + \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}, \quad (10)$$

где q – эффективный заряд носителей тока; α – параметр взаимодействия; $\mu_{ch}(x)$ – локально-равновесная составляющая химического потенциала, рассчитываемая без учета электростатического взаимодействия частиц. Для последней используем разложение:

$$\mu_{ch}(x) = \mu_{ch}(\bar{\rho}) + \gamma \delta \rho(x). \quad (11)$$

Здесь $\bar{\rho}$ – равновесная плотность числа частиц в однородной системе; $\gamma = \partial \mu / \partial \rho$; $\delta \rho$ – отклонение плотности от ее равновесного значения.

С учетом соотношения (5) из уравнения (10) получим:

$$\mu(x) = \mu_{ch}(\bar{\rho}) + q\phi - (\gamma \phi^{(2)} + \alpha \phi^{(4)}) C_q. \quad (12)$$

Подставив соотношение (12) в выражение (9) и обозначив $\psi = \phi - \phi_0$, находим:

$$\begin{aligned} -\frac{\alpha}{C_q} \psi^{(4)} + \left(q + \frac{i\omega}{C_q D} \right) \psi - \frac{\gamma \psi^{(2)}}{C_q} = \\ = \mu_0 - \mu_{ch}(\bar{\rho}) - \left(J_0 C_q + i\omega E_0 \right) \frac{x}{DC_q} - q\phi_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Перепишем полученное уравнение в виде

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - \left(\frac{C_q q}{\alpha} + \frac{i\omega}{\alpha D} \right) \psi = \frac{C_q}{\alpha} \left(\mu_{ch}(\bar{\rho}) + q\phi_0 + \left(J_0 + \frac{i\omega E_0}{C_q} \right) \frac{x}{D} - \mu_0 \right). \quad (14)$$

Согласно соотношениям (5) и (10),

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \mu_{ch}(0) + q\phi_0 + \alpha \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = \\ &= \mu_{ch}(\bar{\rho}) - \frac{\gamma}{C_q} \phi_0^{(2)} + q\phi_0 - \frac{\alpha}{C_q} \phi_0^{(4)}. \end{aligned} \quad (15)$$

С учетом соотношения (15) уравнение (14) преобразуется к виду

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - B\psi = \psi_0^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi_0^{(2)} + Fx, \quad (16)$$

где

$$B = \left(C_q q + \frac{i\omega}{D} \right) \alpha^{-1}, \quad F = \frac{J_0 C_q + i\omega E_0}{\alpha D}, \quad (17)$$

которое и определяет поведение электрического потенциала в системе.

Далее рассмотрим ситуацию, когда начало отсчета выбрано по центру между электродами, так что решение должно быть нечетной функцией координаты. В этом случае $\psi_0^{(2)} = 0$ и $\psi_0^{(4)} = 0$, так что уравнение (16) упрощается:

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - B\psi = Fx. \quad (18)$$

Определение импеданса системы. Решение неоднородного дифференциального уравнения (18) имеет вид

$$\psi(x) = C_1 \text{sh}(k_1 x) + C_2 \text{sh}(k_2 x) - Gx, \quad (19)$$

где

$$G = \frac{F}{B} = \frac{J_0 C_q + i\omega E_0}{q D C_q + i\omega}, \quad (20)$$

а корни характеристического уравнения –

$$k_{1,2}^2 = \frac{-\gamma}{2\alpha} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{\alpha}{\gamma^2} \left(C_q q + \frac{i\omega}{D} \right)} \right). \quad (21)$$

Правильность выполненных преобразований проверяется тем, что подстановки приводят к условию (7), из которого вычисляем величину электродного тока на правой границе:

$$J(L) = J_0 - \frac{i\omega}{C_q} (E(L) - E_0). \quad (22)$$

Импеданс системы получим по формуле

$$Z(L) = \frac{\psi(L)}{J(L)}. \quad (23)$$

В настоящей работе рассматривается простейший случай распространения тока по объему электролита, при котором не образуется двойной электрический слой Гельмгольца между электродами и электролитом. Это означает, что электроды, к которым подводится напряжение, имеют такие же электрофизические свойства, как и электролит. К электродным щупам с такими свойствами и расположенными на расстоянии $2L$ друг от друга подводится напряжение, порождающее постоянный ток в электролите величиной J_0 . Для описания указанного эксперимента помещаем начало координат посередине между электродами и приходим к симметричному случаю, когда значение электрического потенциала и плотности распределения заряда обращаются в нуль при нулевом значении координаты x . Соответственно, распределение электрического потенциала будет описываться дифференциальным уравнением (18) при условии $\omega = 0$, т. е. уравнение будет иметь вид

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - \frac{C_q q}{\alpha} \psi = \frac{J_0 C_q}{\alpha D} x, \quad (24)$$

решение которого

$$\psi_1(x) = C_1 \text{sh}(k_1 x) + C_2 \text{sh}(k_2 x) - \frac{J_0}{qD} x \quad (25)$$

будет удовлетворять условиям эксперимента при $x = 0$. Постоянные интегрирования в выражении (25) необходимо определить из условий сшивки решений в точке установки электродов при $x = \pm L$, т. е. необходимо учесть, что при $|x| \geq L$ ток отсутствует. Тогда дифференциальное уравнение для ψ примет вид

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - \frac{C_q q}{\alpha} \psi = \frac{J_0 C_q}{\alpha D} L. \quad (26)$$

Решение этого уравнения запишем с учетом ограниченности функций при возрастании координаты x . В этом случае вместо решения (25) запишем:

$$\psi_2(x) = C_3 e^{-k_1(x-L)} + C_4 e^{-k_2(x-L)} - \frac{J_0 L}{qD}. \quad (27)$$

Здесь, чтобы избежать чрезмерно малых значений экспонент, за счет произвольных постоянных интегрирования переопределена пространственная координата.

Как было отмечено ранее, значения постоянных интегрирования устанавливаем из условий равенства между собой в точке сшивки функций ψ , ее первых, вторых и третьих производных. Система уравнений для нахождения постоянных интегрирования является линейной, откуда следует пропорциональность значений

функции в точке сшивки и величины тока. Величина импеданса

$$Z(\omega=0) = \frac{\psi(L)}{J_0} \quad (28)$$

будет величиной неизменной и при $L \gg 1$ пропорциональной L . При этом локальное удельное сопротивление будет оставаться переменным. Отмеченные свойства полученного решения позволяют проводить расчеты, приняв за исходный параметр задачи не величину тока, а напряжение между электродами, которое, не ограничивая общности, можно положить равным единице. Соответственно, параметр J_0 будет находиться как дополнительная неизвестная из условий сшивки решений, которые дополняются условием

$$\psi(L) = 1. \quad (29)$$

Рассмотрим расчет сопротивления среды при действии переменного внешнего напряжения частоты ω с единичным амплитудным значением. Дифференциальное уравнение на участке $x > L$ будет аналогичным уравнению (16) с тем отличием, что на этом участке F рассчитывается согласно уравнению (17) по значениям G_L и E_L , вычисленным при $x = L$. Однако из условия ограниченности правой части уравнения (16) эту величину следует положить равной нулю. Поэтому

$$\psi^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi^{(2)} - B\psi = \psi_L^{(4)} + \frac{\gamma}{\alpha} \psi_L^{(2)}, \quad x > L, \quad (30)$$

где $\psi_L^{(2)}$ и $\psi_L^{(4)}$ – соответственно вторая и четвертая производные потенциала в точке $x = L$.

Для определения пяти неизвестных величин из соотношения (29) и условий сшивки решений при $x = L$ запишем систему уравнений:

$$GL = C_1 \text{sh}(k_1 L) + C_2 \text{sh}(k_2 L) - 1, \quad (31)$$

$$\left(B - k_1^2 - \frac{\gamma}{\alpha} k_1^4\right) C_3 + \left(B - k_2^2 - \frac{\gamma}{\alpha} k_2^4\right) C_4 = B, \quad (32)$$

$$C_1 k_1 \text{ch}(k_1 L) + C_2 k_2 \text{ch}(k_2 L) - G = -C_3 k_1 - C_4 k_2, \quad (33)$$

$$C_1 k_1^2 \text{sh}(k_1 L) + C_2 k_2^2 \text{sh}(k_2 L) = C_3 k_1^2 + C_4 k_2^2, \quad (34)$$

$$C_1 k_1^3 \text{ch}(k_1 L) + C_2 k_2^3 \text{ch}(k_2 L) = -C_3 k_1^3 - C_4 k_2^3. \quad (35)$$

Решение системы уравнений (31)–(35) позволяет определить зависимость постоянных интегрирования и параметра G от частоты. Отметим, что сперва с учетом уравнения (31) решается система четырех уравнений (32)–(35) относительно четырех неизвестных C_j , а затем определяется параметр G .

Таким образом, окончательно все электрофизические величины оказываются выраженными через разность потенциалов, налагаемую

на систему, которая выше выбрана в виде гармонической функции с единичной амплитудой. После определения зависимости $G = G(\omega)$ находим, используя выражение (20), зависимость величин J_0 и E_0 от частоты, которые ввиду линейности соотношения (20) будут пропорциональны приложенной разности потенциалов и которые в соответствии с (7) и (20) должны удовлетворять закону сохранения:

$$J(x)C_q + i\omega E(x) = J_0 C_q + i\omega E_0 = -G(\omega)(qDC_q + i\omega). \quad (36)$$

Из выражений (1) и (12) следует:

$$J(x) = \frac{D\alpha}{C_q} \psi^{(5)} + \frac{D\gamma}{C_q} \psi^{(3)} - qD\psi^{(1)}. \quad (37)$$

После дифференцирования уравнения (18) по координате с учетом второго из соотношений (17) получим:

$$D\alpha \psi^{(5)} + D\gamma \psi^{(3)} - (C_q qD + i\omega) \psi^{(1)} = J_0 C_q + i\omega E_0. \quad (38)$$

С учетом первого из соотношений (17) уравнение (37) принимает вид

$$J(x) - \frac{i\omega}{C_q} \psi^{(1)} = J_0 + \frac{i\omega E_0}{C_q}. \quad (39)$$

Отметим, что без решения системы уравнений (31)–(35) названные параметры теории не могут быть определены. E_0 и J_0 можно найти через G после вычисления постоянных интегрирования.

Из изложенного вытекает алгоритм проведения расчетов. Из системы уравнений (31)–(35) вычисляем неизвестные постоянные интегрирования и величину параметра G . Далее по формуле (19) находим распределение электрического потенциала. Затем по формуле (37) рассчитываем величину тока при нулевом значении координаты. По первой производной от функции (19) вычисляем значение напряженности поля в нуле. Определенные таким образом параметры подставляем в формулу (20). Найденное в результате значение G должно совпасть с таковым, вычисленным из системы (31)–(35). При выполнении указанного требования рассчитываем из формулы (39) величину электродного тока при граничном значении координаты x . По формуле (22) с учетом (20) вычисляем комплексную величину электрического сопротивления электролита. Выделяем мнимую и действительную составляющие полученной величины при каждом выбранном значении частоты, благодаря чему можно построить диаграмму Нернста.

Заключение. Полученные в работе результаты носят достаточно общий характер, так как позволяют моделировать импедансные характеристики твердых электролитов. Последовательное применение линеаризованной системы уравнений НПП при неравновесных либо стационарных условиях показало, что оно достаточно полно описывает все особенности распределения заряда и электрического потенциала в области двойного слоя.

Разработанный вариант модификации уравнений НПП применим также для описания двойных слоев в межзеренных областях токо-

проводящих керамик. Теория становится конструктивной, когда химический потенциал является функционалом поля плотности. В результате получено дифференциальное уравнение со специальной правой частью, пригодное для описания стационарных и нестационарных процессов. Рассмотрен случай распространения потенциала и тока, когда в приэлектродной области влиянием двойного электрического слоя можно пренебречь. При названных условиях процесс переноса тока описывается дифференциальными уравнениями в каждой области, дополненными специальными условиями сшивки.

Литература

1. Computer simulations of electrodiffusion problems based on Nernst – Planck – Poisson equations / J. J. Jasielec [et al.] // *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 63, no. 1. P. 75–90.
2. Buck R. P. Diffuse layer charge relaxation at the ideally polarized electrode // *Journ. Electroanal. Interfacial Chem.* 1969. Vol. 23. P. 219–240.
3. Bazant M. Z., Thornton K., Ajdari A. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems // *Phys. Rev. E*. 2004. Vol. 70, no. 2. Art. # 021506.
4. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
5. Cahn J. W., Hillard J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy // *Journ. Chem. Phys.* 1958. Vol. 28, no. 1. P. 258–267.
6. Бокун Г. С. Асимптотическое решение уравнений Нернста – Планка – Пуассона для ионного кристалла // *Труды БГТУ*. 2014. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 32–34.

References

1. Jasielec J. J., Filipek R., Szyszkiewicz K., Fausek J., Danielewski M., Lewenstam A. Computer simulations of electrodiffusion problems based on Nernst – Planck – Poisson equations. *Computational Materials Science*, 2012, vol. 63, no. 1, pp. 75–90.
2. Buck R. P. Diffuse layer charge relaxation at the ideally polarized electrode. *Journ. Electroanal. Interfacial Chem.*, 1969, vol. 23, pp. 219–240.
3. Bazant M. Z., Thornton K., Ajdari A. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E.*, 2004, vol. 70, no. 2, art. # 021506.
4. Lifshits E. M., Pitaevskiy L. P. *Fizicheskaya kinetika* [Physical Kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1979. 527 p.
5. Cahn J. W., Hillard J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *Journ. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, no. 1, pp. 258–267.
6. Bokun G. S. Asymptotic solution of the Nernst – Planck – Poisson equation for the ionic crystal. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 6: Physical-mathematical sciences and informatics, pp. 32–34 (In Russian).

Информация об авторах

Бокун Георгий Станиславович – кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: gBokun@mail.ru

Вихренко Вячеслав Степанович – доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической механики. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vvikhre@mail.ru

Information about the authors

Bokun George Stanislavovich – PhD (Physics and Mathematics), Assistant Professor, Assistant Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: gBokun@mail.ru

Vikhrenko Vyacheslav Stepanovich – DSc (Physics and Mathematics), Professor, Professor, the Department of Theoretical Mechanics. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vvikhre@mail.ru

Поступила 02.03.2016